

**Membrane reactor, e.g. for production of synthetic gases, has ceramic tubes in honeycomb structure locked together by webs within honeycomb bodies for high packing density**

**Publication number:** DE10354415 (A1)

**Publication date:** 2005-06-23

**Inventor(s):** BURCKHARDT WOLFGANG [DE]; GOETZ REINER [DE]; KIESEL LUTZ [DE]; RANKE HARALD [DE]; STAHN MICHAEL [DE]

**Applicant(s):** LINDE AG [DE]

**Classification:**

**- international:** B01D53/22; B01D61/00; B01D63/06; B01J19/24; C01B3/38; C01B13/02; B01D53/22; B01D61/00; B01D63/06; B01J19/24; C01B3/00; C01B13/02; (IPC1-7): B01D63/06; B01D61/00

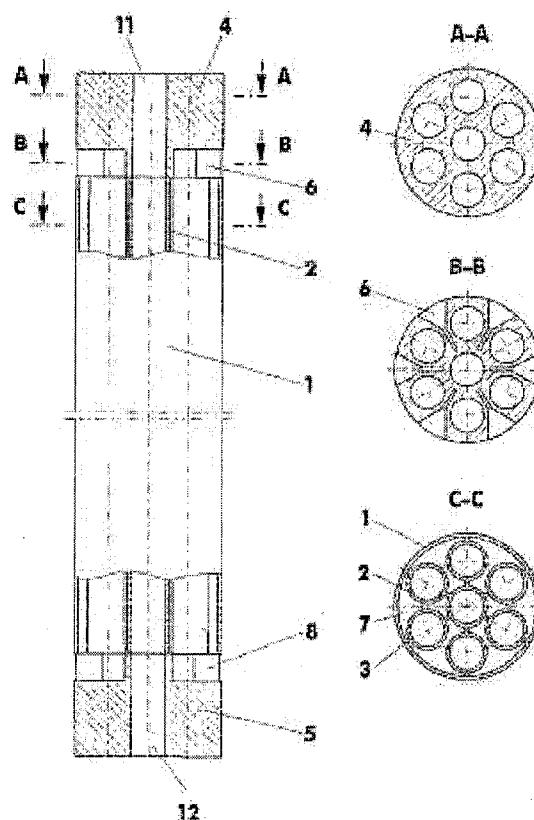
**- European:** B01D63/06F; B01D53/22M; B01J19/24P; C01B3/38D; C01B13/02D4B

**Application number:** DE20031054415 20031121

**Priority number(s):** DE20031054415 20031121

**Abstract of DE 10354415 (A1)**

A membrane reactor, e.g. for the production of synthetic gases, has a number of ceramic tubes (2) in a honeycomb structure, locked together by webs (3) to be combined within a honeycomb body (1). A number of honeycomb bodies are formed into tube bundles between base units as ceramic inflow (4) and outflow (5) heads to take two fluids.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 54 415 A1** 2005.06.23

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 54 415.1**

(22) Anmeldetag: **21.11.2003**

(43) Offenlegungstag: **23.06.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **B01D 63/06**  
**B01D 61/00**

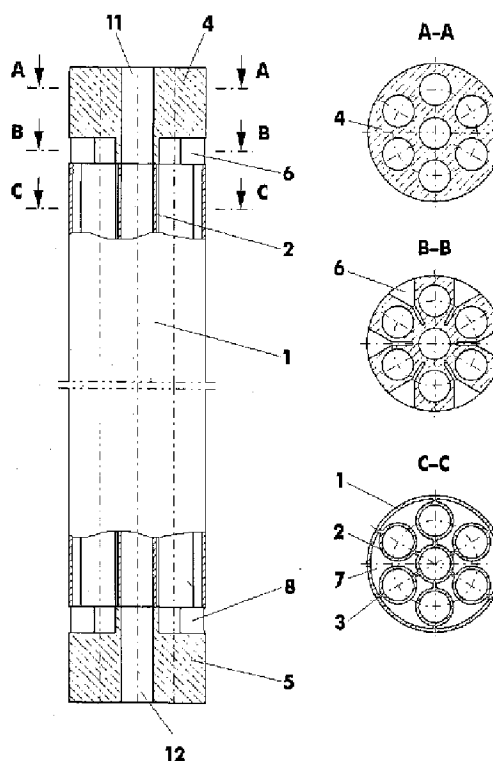
(71) Anmelder:  
**Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE**

(72) Erfinder:  
**Burckhardt, Wolfgang, Dr.rer.nat., 07629  
Hermsdorf, DE; Götz, Reiner, Dr., 81477 München,  
DE; Kiesel, Lutz, 07646 Renthendorf, DE; Ranke,  
Harald, Dr., 82343 Pöcking, DE; Stahn, Michael,  
07629 Hermsdorf, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Membranreaktor mit keramischen Wabenkörperrohren**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Membranreaktor mit keramischen Membranrohren 2 beschrieben. Um eine hohe Packungsdichte der Membranrohre 2 und gleichzeitig eine stabile Ausführung des Membranreaktors zu erreichen, sind mehrere Membranrohre 2 in Form von Rohrwellen, welche über Stege 3 miteinander verbunden sind, in einem Wabenkörperrohr 1 vereinigt.



### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen Membranreaktor mit keramischen Membranrohren.

#### Stand der Technik

**[0002]** Derartige Membranreaktoren sind für eine Vielzahl von verfahrenstechnischen Prozessen einsetzbar. Bei der Erzeugung von Synthesegas wird beispielsweise der einen Seite (Retentatseite) einer gasdichten, aber Sauerstoffionen und Elektronen leitenden Keramikmembran ein sauerstoffhaltiges heißes Gasgemisch zugeführt. Auf der anderen Seite (Permeatseite) wird der Sauerstoff sofort mit einem zugeführten Kohlenwasserstoff zu Synthesegas umgesetzt. Der Sauerstofftransport durch derartige Keramikmembranen erfolgt in der gewünschten Richtung, wenn auf der Retentatseite der Sauerstoffpartialdruck größer als auf der Permeatseite ist. Der optimale Arbeitsbereich der Keramikmembran liegt gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 700 und 1100°C. Die Keramikmembranen können in Form von Platten oder Röhren eingesetzt werden. Solche Membranreaktoren sind beispielsweise aus der EP 0 875 281 A1, der EP 0 875 285 A1, US 6,033,632 A und der US 5,980,840 A bekannt.

**[0003]** Um große Packungsdichten, d. h. ein großes Verhältnis von Membranfläche zu Volumen, zu erreichen, müssen Membranrohre mit einem möglichst geringen Durchmesser zu einem Bündel angeordnet werden. Derartige Membranrohre sind aber nicht genügend stabil gegen Knickung und Schwingungen, wenn man zu größeren Längen übergehen will. Außerdem ist eine gleichmäßige Gasverteilung um die Membranrohre nicht möglich, sodass die einzelnen Membranrohre ungleichen Temperaturen ausgesetzt sind. Dies gilt insbesondere beim Aufheizen oder Abkühlen. Ungleiche Temperaturen bewirken unterschiedliche thermische Dehnungen, wodurch unzulässig hohe Zug- und Druckspannungen in den Rohren auftreten können.

#### Aufgabenstellung

**[0004]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Membranreaktor mit keramischen Membranrohren so auszugestalten, dass bei stabiler Bauweise der Membranrohre eine hohe Packungsdichte erreicht wird.

**[0005]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass mehrere Membranrohre in Form von Rohrwaben, welche über Stege miteinander verbunden sind, in einem Wabenkörperrohr vereinigt sind.

**[0006]** Der Grundgedanke der Erfindung besteht also darin, ein keramisches Einzelrohr durch ein ke-

ramisches Wabenkörperrohr zu ersetzen, das zweckmäßigerweise z. B. durch Extrusion hergestellt wird und mehrere Membranrohre in Form von Rohrwaben vereinigt. Auf diese Weise wird eine sehr stabile Anordnung der Membranrohre bei gleichzeitiger Verbesserung der Packungsdichte gegenüber der Verwendung von einzelnen Membranrohren erreicht.

**[0007]** Bevorzugt bilden mehrere Wabenkörperrohre ein Rohrbündel, das zwischen zwei Rohrböden angeordnet ist. Dadurch entsteht ein stabiler Verbund einer Vielzahl von Membranrohren mit hoher spezifischer Oberfläche.

**[0008]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind an den Enden jedes Wabenkörperrohres ein keramischer Aufgabekopf und ein gleichartiger Abgabekopf angebracht, die stoffschlüssig und gasdicht mit dem Wabenkörperrohr und den jeweiligen Rohrböden verbunden sind. Der Aufgabekopf und der Abgabekopf weisen seitliche Öffnungen für die Zuführung und Abführung eines ersten Fluids auf, die mit den von den Membranrohren und den Stegen gebildeten Zwischenräumen in den Wabenkörperrohren in Verbindung stehen. Andererseits sind der Aufgabekopf und der Abgabekopf mit Öffnungen für die Zufuhr und Abfuhr eines zweiten Fluids versehen, die mit den Innenräumen der Membranrohre in Verbindung stehen. Auf diese Weise wird ermöglicht, dass ein erstes Fluid durch die von den Membranrohren und Stegen gebildeten Zwischenräume und ein zweites Fluid durch die Membranrohrinnenräume geleitet werden kann. Über die keramische Membran kann so ein Ionen- und Elektronentransfer von einem Fluid zum anderen Fluid erfolgen.

**[0009]** Zweckmäßigerweise sind die beiden Rohrböden am äußeren Umfang über die gesamte Länge der Membranrohre mit einem Mantel versehen, wobei die seitlichen Öffnungen des Aufgabekopfes in den Mantelraum münden. Dagegen münden die Öffnungen des Aufgabekopfes und Abgabekopfes für das zweite Fluid außerhalb des Mantelraumes. Zwischen Aufgabekopf und Abgabekopf ist zweckmäßigerweise eine Trenneinrichtung, insbesondere ein Trennblech, angeordnet, die zu Mantel und den Wabenkörperrohren abgedichtet ist. Darüberhinaus sind zweckmäßigerweise an den Rohrböden Deckel angebracht, die den Membranreaktor an beiden Enden der Membranrohre abschließen. Die Öffnungen des Aufgabekopfes und des Abgabekopfes für das zweite Fluid münden in die durch die Deckel gebildeten Deckelräume. Eine praxisgerechte Ausbildung des Membranreaktors sieht außerdem vor, dass der Mantel oberhalb und unterhalb des Trennblechs Öffnungen für das zweite Fluid aufweist. Insgesamt wird durch diese Ausbildung des Membranreaktors erreicht, dass das erste Fluid über seitliche Öffnungen des Aufgabekopfes aus dem Mantel-

raum des Rohrbündels in die von den einzelnen Membranrohren und den Stegen gebildeten Zwischenräume in den Wabenkörperrohren geleitet werden kann, innerhalb des Wabenkörperrohres zum anderen Ende strömt und über seitliche Öffnungen des Abgabekopfes schließlich wieder in den Mantelraum zurückgegeben werden kann. Andererseits kann das zweite Fluid aus dem Deckelraum oberhalb des Rohrbodens über Öffnungen im Aufgabekopf in das Innere der Membranrohre geleitet werden, sodass es dieses durchströmt und am anderen Ende über Öffnungen im Abgabekopf in den Deckelraum unterhalb des anderen Rohrbodens abgegeben werden kann.

**[0010]** Die Wabenkörperrohre bestehen vorzugsweise aus einer Sauerstoffionen und Elektronen leitenden Keramik oder aus einer porösen Trägerkeramik, deren Oberfläche mit einer Sauerstoffionen und Elektronen leitenden Keramik beschichtet ist.

**[0011]** Eine Weiterbildung des Erfindungsgedankens sieht vor, dass das Innere der Membranrohre mit einem körnigen Katalysator gefüllt ist. Als Alternative oder zusätzlich kann auch mindestens ein Teil der Oberfläche der Membranrohre und/oder der Stege und/oder der Wabenkörperrohre mit einer katalytisch wirksamen Beschichtung versehen sein.

**[0012]** Der erfindungsgemäße Membranreaktor kann mit besonderem Vorteil zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Herstellung von Synthesegas eingesetzt werden. Aber auch sonstige selektive Oxidationen können mit dem Membranreaktor durchgeführt werden. Eine zukünftig an Bedeutung zunehmende Anwendungsmöglichkeit besteht in der Gewinnung eines mit Sauerstoff angereicherten Gasgemisches. Hierbei wird anstelle von Kohlenwasserstoffen ein Schlep gas, z. B. Kohlendioxid, eingesetzt, das sich im Membranreaktor mit Sauerstoff anreichert. Auch die Gewinnung von reinem Sauerstoff gehört zu den bevorzugten Anwendungsmöglichkeiten. Dabei durchströmt ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch die Membranrohre, wobei reiner Sauerstoff vom Außenraum der Membranrohre abgezogen werden kann.

**[0013]** Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die Wabenkörperrohre mechanisch sehr stabil sind. Außerdem wird eine sehr gleichmäßige Gasverteilung erzielt, da wesentlich weniger Membranrohre in Form der Wabenkörperrohre zu einem Bündel angeordnet werden müssen als beim Stand der Technik. Aus diesem Grund kann zwischen den Wabenkörperrohren mehr Freiraum gelassen werden. Innerhalb eines Wabenkörperrohres ist außerdem eine definierte Gasverteilung leicht möglich.

#### Ausführungsbeispiel

**[0014]** Im Folgenden soll die Erfindung anhand von

den in den Figuren schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

**[0015]** Es zeigen

**[0016]** Fig. 1 ein Wabenkörperrohr mit Auf- und Abgabekopf

**[0017]** Fig. 2 ein Trennblech am Wabenkörperrohr

**[0018]** Die Merkmale der in den Figuren dargestellten Apparateile werden nachfolgend gemeinsam beschrieben:

In den Figuren ist ein Wabenkörperrohr **1** gezeigt, das beispielsweise durch Extrusion hergestellt sein kann. In dem Wabenkörperrohr **1** sind mehrere Membranrohre **2** in Form von Rohrwaben, die über Stege **3** miteinander verbunden sind, vereinigt. In den Figuren ist jeweils nur ein einziges Wabenkörperrohr **1** dargestellt. Zum Aufbau eines Membranreaktors sind allerdings in der Praxis mehrere Wabenkörperrohre **1** vorgesehen, die zu einem Bündel zwischen zwei Rohrböden angeordnet sind.

**[0019]** Der Membranreaktor kann beispielsweise zur Herstellung von Synthesegas eingesetzt werden. Dabei wird als erstes Fluid ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch und als zweites Fluid Kohlenwasserstoff verwendet. Der Kohlenwasserstoff wird in das Innere der Membranrohre **2** geführt. Das sauerstoffhaltige Gasgemisch strömt im Zwischenraum **7** um die Membranrohre **2**. Zur getrennten Aufgabe von Kohlenwasserstoff und sauerstoffhaltigem Gasgemisch befinden sich an den Enden des Wabenkörperrohres **1** ein spezieller keramischer Aufgabekopf **4** und ein gleichartiger Abgabekopf **5**. Beide sind stoffschlüssig und gasdicht mit dem Wabenkörperrohr **1** und den jeweiligen Rohrböden verbunden. Das sauerstoffhaltige Gasgemisch wird über seitliche Öffnungen **6** des Aufgabekopfes **4** aus dem Mantelraum des Bündels in die Zwischenräume **7** geleitet. Innerhalb des Wabenkörperrohres **1** strömt es zum anderen Ende und wird, an Sauerstoff angereichert, über seitliche Öffnungen **8** des Abgabekopfes **5** wieder in den Mantelraum zurückgegeben.

**[0020]** Zur Realisierung dieser Strömungsführung befindet sich im Mantelraum zwischen Aufgabekopf **4** und Abgabekopf **5** ein Trennblech **9**, das zum Mantel und den Wabenkörperrohren **1** abgedichtet ist. Eine Möglichkeit der Abdichtung am Wabenkörperrohr **1** mit Keramikschnur **10** zeigt Fig. 2.

**[0021]** Der Kohlenwasserstoff wird aus dem Deckelraum oberhalb des Rohrbodens über Öffnungen **11** im Aufgabekopf **4** in das Innere der Membranrohre **2** geleitet, durchströmt diese, reagiert dabei mit dem Sauerstoff und wird am anderen Ende über Öffnungen **12** im Abgabekopf **5** in den Deckelraum unterhalb des anderen Rohrbodens abgegeben.

**[0022]** Anstelle der Öffnungen **6** und **8** können direkt an den Enden der Wabenkörperrohre angebrachte seitliche Öffnungen zu den Zwischenräumen **7** führen, wobei bei Wabenkörperrohren mit großer Anzahl von Rohrwaben auch zusätzliche Öffnungen in den Stegen **3** erforderlich sein können.

**[0023]** Das Innere der Membranrohre **2** kann mit einem körnigen Katalysator gefüllt sein. Ebenfalls ist eine beiderseitige, katalytisch wirksame Beschichtung möglich.

### Patentansprüche

1. Membranreaktor mit keramischen Membranrohren, **dadurch gekennzeichnet**, dass mehrere Membranrohre (**2**) in Form von Rohrwaben, welche über Stege (**3**) miteinander verbunden sind, in einem Wabenkörperrohr (**1**) vereinigt sind.

2. Membranreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Wabenkörperrohre (**1**) ein Rohrbündel bilden, das zwischen zwei Rohrböden angeordnet ist.

3. Membranreaktor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass an den Enden jedes Wabenkörperrohres (**1**) ein keramischer Aufgabekopf in (**4**) und ein gleichartiger Abgabekopf (**5**) angebracht sind, die stoffschlüssig und gasdicht mit dem Wabenkörperrohr (**1**) und den jeweiligen Rohrböden verbunden sind, wobei der Aufgabekopf (**4**) und der Abgabekopf (**5**) seitliche Öffnungen (**6, 8**) für die Zuführung und Abführung eines ersten Fluids aufweisen, die mit den von den Membranrohren (**2**) und den Stegen (**3**) gebildeten Zwischenräumen (**7**) in den Wabenkörperrohren (**1**) in Verbindung stehen, und der Aufgabekopf (**4**) und der Abgabekopf (**5**) Öffnungen (**11, 12**) für die Zuführung und Abführung eines zweiten Fluids aufweisen, die mit den Innenräumen der Membranrohre (**2**) in Verbindung stehen.

4. Membranreaktor nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Rohrböden am äußeren Umfang über die gesamte Länge der Membranrohre (**2**) mit einem Mantel versehen sind, wobei die seitlichen Öffnungen (**6, 8**) des Aufgabekopfes (**4**) und des Abgabekopfes (**5**) in den Mantelraum münden, während die Öffnungen (**11, 12**) des Aufgabekopfes (**4**) und des Abgabekopfes (**5**) außerhalb des Mantelraumes münden.

5. Membranreaktor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Mantelraum zwischen Aufgabekopf (**4**) und Abgabekopf (**5**) ein Trennblech (**9**) angeordnet ist, das zum Mantel und den Wabenkörperrohren (**1**) abgedichtet ist.

6. Membranreaktor nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Öffnungen (**11, 12**)

des Aufgabekopfes (**4**) und des Abgabekopfes (**5**) in durch an den Rohrböden angebrachte Deckel gebildete Deckelräume münden und die Deckel Öffnungen für das erste Fluid aufweisen.

7. Membranreaktor nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Mantel oberhalb und unterhalb des Trennblechs (**9**) Öffnungen für das zweite Fluid aufweist.

8. Membranreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Innere der Membranrohre (**2**) mit einem körnigen Katalysator gefüllt ist.

9. Membranreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil der Oberfläche der Membranrohre (**2**) und/oder der Stege (**3**) und/oder der Wabenkörperrohre (**1**) mit einer katalytisch wirksamen Beschichtung versehen ist.

10. Membranreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Wabenkörperrohre (**1**) aus einer Sauerstoffionen und Elektronen leitenden Keramik oder aus einer porösen Trägerkeramik, deren Oberfläche mit einer Sauerstoffionen und Elektronen leitenden Keramik beschichtet ist, bestehen.

11. Verwendung eines Membranreaktors nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Herstellung von Synthesegas.

12. Verwendung eines Membranreaktors nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Gewinnung eines mit Sauerstoff angereicherten Gasgemisches.

13. Verwendung eines Membranreaktors nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Gewinnung von reinem Sauerstoff.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

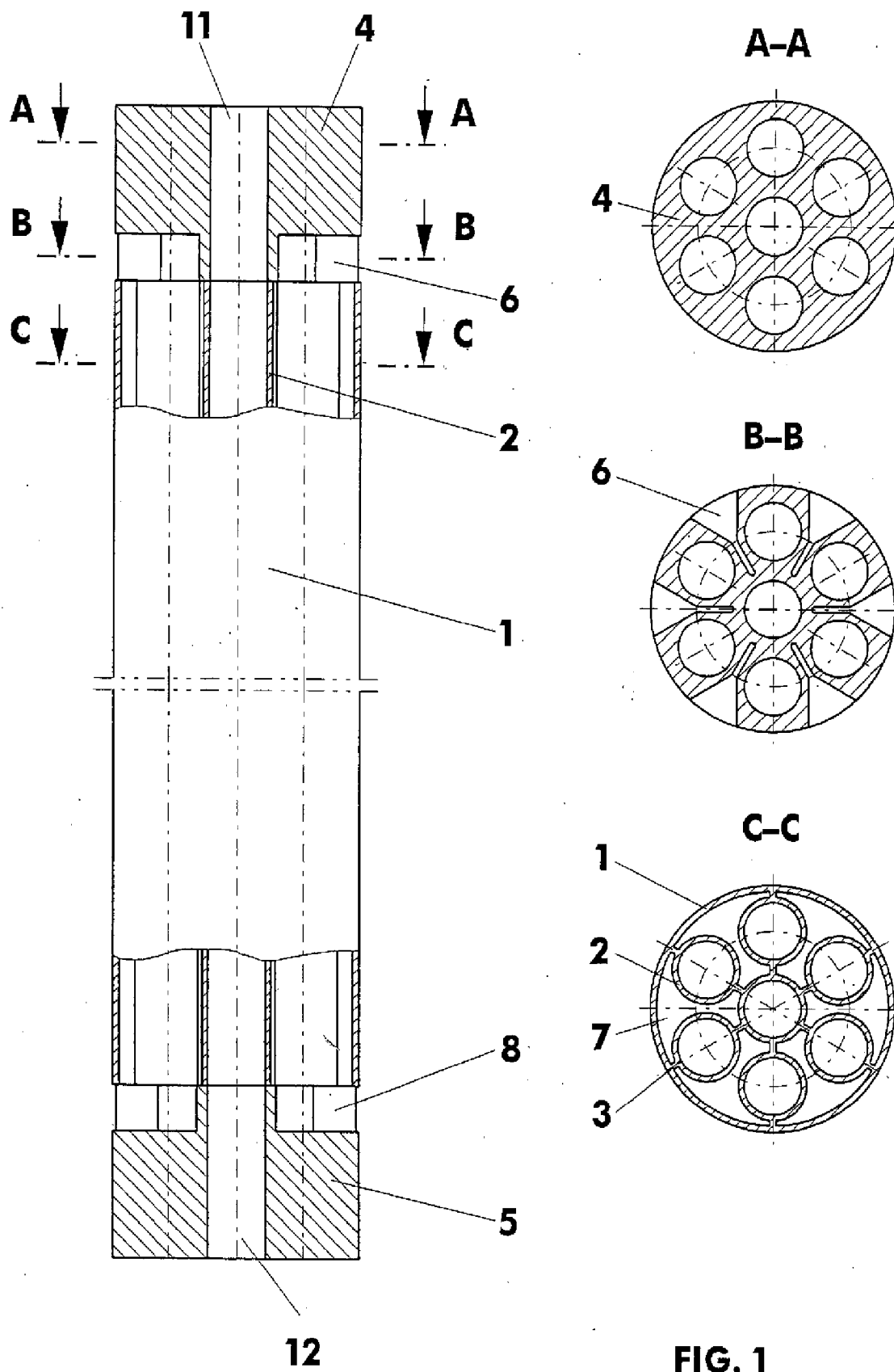
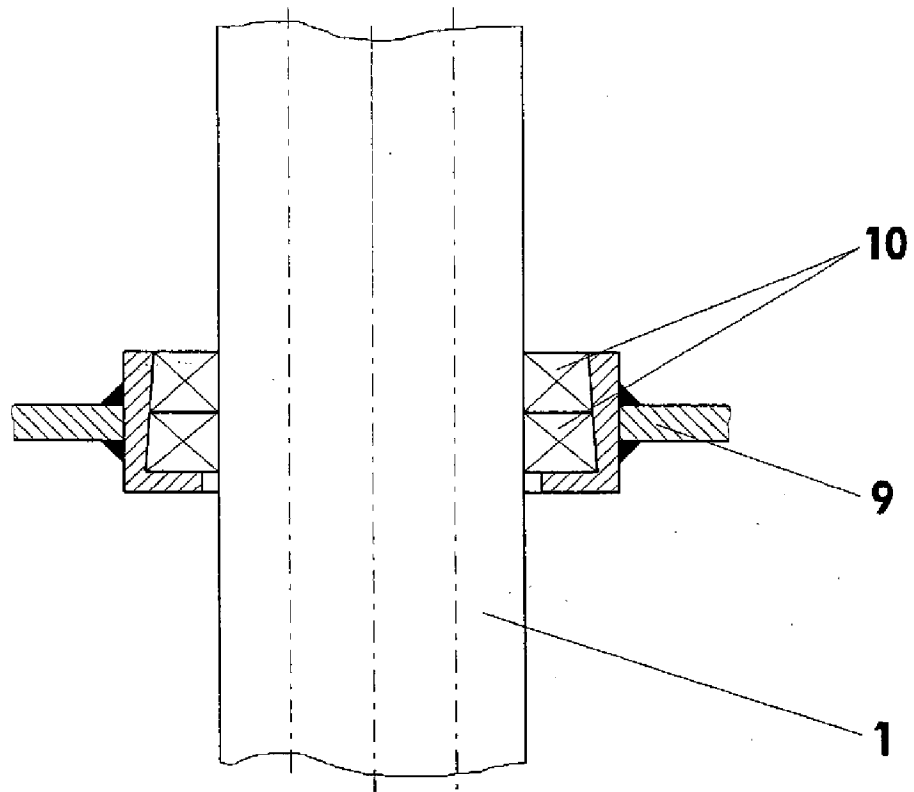


FIG. 1



**FIG. 2**